

## VAPOR GROWTH METHOD FOR THIN SEMICONDUCTOR FILM

## VAPOR GROWTH METHOD FOR THIN SEMICONDUCTOR FILM

Patent Number: JP62091495  
Publication date: 1987-04-25  
Inventor(s): SUGAO SHIGEO  
Applicant(s): NEC CORP  
Requested Patent: ☐ JP62091495  
Application Number: JP19850230245 19851015  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C30B25/02; C30B29/40  
EC Classification:  
EC Classification:  
Equivalents:

### Abstract

**PURPOSE:** To grow the titled thin film by adsorbing a group-III halide on a substrate crystal in an inert atmosphere, then absorbing a group-V element thereon in a reducing atmosphere, repeating the process, and controlling each growth layer at a high growth velocity.

**CONSTITUTION:** A reaction tube 1 consisting of the first chamber 12 and the second chamber 13 is provided with a substrate holder 15 to which an InP substrate 14, for example, is fixed and which can be inserted alternately into the two chambers through a bellows 19. A group-V halide (hereinafter referred to as PH<sub>3</sub>) for the second chamber and H<sub>2</sub> as a reducing gas are charged into the second chamber 13 of the reaction tube, a group-III element 17 (hereinafter referred to as metallic In) put in a quartz dish is heated by a 2-zone furnace 16 to 650-900 deg.C, and the substrate 14 is heated to 500-800 deg.C. Then N<sub>2</sub> as an inert gas, PH<sub>3</sub>, and HCl are introduced into the first chamber 12, the formed InCl<sub>3</sub> is adsorbed on the surface of the substrate 2, and then the substrate 2 is inserted into the second chamber 13 wherein PH<sub>3</sub> is adsorbed in the reducing atmosphere. Subsequently, the substrate 2 is inserted alternately into the first chamber 12 and the second chamber 13 to epitaxially grow each monoatomic layer. After a desired thickness is obtained, the substrate 2 is held in the second chamber 13 and cooled while protecting surface with PH<sub>3</sub>.



## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-91495

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 昭和62年(1987)4月25日  
C 30 B 25/02 8518-4G  
29/40 8518-4G  
// H 01 L 21/205 7739-5F 審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 半導体薄膜気相成長法

⑰ 特 願 昭60-230245

⑱ 出 願 昭60(1985)10月15日

⑲ 発 明 者 菅 生 繁 男 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内  
⑳ 出 願 人 日本電気株式会社 東京都港区芝5丁目33番1号  
㉑ 代 理 人 弁理士 内 原 晋

## 明 細 書

発明の名称 半導体薄膜気相成長法

## 特許請求の範囲

III-V族化合物をエピタキシャル成長させる方法において、不活性雰囲気中で基板結晶表面にIII族のハライド化合物層を吸着させる第一の工程と、還元性雰囲気中でV族元素を供給して前記ハライド化合物層の上にV族原子層を吸着させる第2の工程とを含むことを特徴とする半導体薄膜の気相成長法。

## 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明はIII-V族化合物半導体のエピタキシャル成長方法に関するものである。

## (従来技術とその問題点)

量子井戸形半導体レーザ、2次元電子ガスFET等の極薄膜の量子効果を応用した半導体装置の製作には、数原子層ごとに組成の異なる半導体層をへ

テロ界面のゆらぎなく積層する手段が不可欠である。

このような手段の1つとして、III-V族化合物半導体について分子層エピタキシー法が第16回固体素子・材料コンファレンス予稿集1984年、1~4ページに報告されている。この成長法では、トリメチルガリウムとアルシンを、超高真空チャンバー内で600°Cに保ったガリウム砒素基板結晶へ交互にふきつけることにより結晶成長が行われている。この方法では、III族を吸着させる工程とV族を吸着させる工程を同一の反応室でしかも真空中で行なっているため、前記2つの工程に30秒を要している。このため、成長速度が小さく、また、基板表面に不純物がとりこまれやすかった。さらに、高真空チャンバーを用いるため、装置が簡易でなかった。

また、その他には、III-V族化合物半導体の気相エピタキシャル成長法である。2室ハイドライト気相成長法及び有機金属気相成長法がある。前者は、エレクトロニクス レターズ(Electronics

Letters)14巻,1983年,700ページに、後者は、アプライド・フィジクス・レターズ(Appl.Phys.Lett.)43巻,1983年,585~587ページに、それぞれ報告されている。これらの成長法ではIII族及びV族材料を含む材料ガスを加熱した基板結晶へ同時に送ることにより結晶成長させるため、結晶成長は成長中、連続的に行なわれていて成長層厚は成長時間により制御していた。例えば成長速度が $1\mu\text{m/h}$ の場合、 $0.5\text{nm}$ (一原子層相当)の成長に要する時間は約2秒と極端に短くなる。そのため、1対のIII族原子層とV族原子層からなる単原子層(以下単原子層と称する)を制御して結晶成長する場合、まず、材料ガス流の切換が十分に早いことが要求されるが、これはガス流が粘性流であるためきわめて困難であった。次に原理的に成長が連続的であるため、成長時間を制御しても厳密な単原子層を得ることは不可能であった。

#### (発明の目的)

本発明の目的は、成長速度を増大した、単原子層を厳密に制御できるIII-V族化合物半導体の常圧

七  
番

ハライド化合物分子でおおわれる。この結果、以後のハライド化合物分子に対して表面は不活性になり吸着されず、基板結晶表面はハライド化合物層ができる。なお、還元性雰囲気中ではハライド化合物分子よりIII族元素が生成されるため上記基板表面は不活性化しない。そのため、不活性雰囲気をを用いる必要がある。上記工程において、ハライド化合物が2層以上基板表面へ堆積することを防ぐため、基板表面はハライド化合物の飽和蒸気圧と分圧が等しくなる温度よりも高く保つ必要がある。また、不活性雰囲気にV族の水素化合物を添加することにより基板表面からのV族元素の解離を防止できるので、 $600^{\circ}\text{C}$ を越える基板温度も用いることができる。

次に、前記第二の工程において、前記第一の工程を完了した基板結晶表面に吸着したIII族元素ハライド化合物を生成し、これにV族元素を吸着させIII族原子層とV族原子層からなる1対の原子層を結晶成長させる。これには、V族の水素化合物を含む還元性気体に、上記第一の工程の温度に保った

下のエピタキシャル成長方法を提供することにある。

#### (問題点を解決するための具体的手段)

本発明はIII-V族化合物をエピタキシャル成長させる方法において、不活性雰囲気中で基板結晶表面にIII族のハライド化合物を吸着させる第一の工程と、還元性雰囲気中でV族元素を供給して前記ハライド化合物層の上にV族原子層を吸着させる第2の工程とを含むことを特徴とする構成となっている。

#### (作用)

本発明は上述の構成を取ることで従来技術の問題点を解決した。以下に本発明の構成について詳細に説明する。

本発明は第1の工程において、基板結晶表面にIII族のハライド化合物層を吸着させる。このためには、III族のハライド化合物を含む不活性気体に、適切な温度に保った基板結晶表面をさらす。すると、III族のハライド化合物は基板結晶表面のV族元素に吸着され、基板結晶表面はIII族のハ

七  
番

(4)

基板結晶表面をさらすことによる。すると、まず、基板表面のハライド化合物はそのハライド基が水素とハライド水素化合物を形成して離れるためIII族元素を生成する。次にV族の水素化合物の分解により生成したV族元素が上記III族元素と結びつき、厳密に単原子層が結晶成長する。

上記の2つの工程を交互にくり返すことによりエピタキシャル層が基板結晶上に結晶成長する。また、本成長法は常圧下で行うため、超高真空容器は不要である。方法を実現するには複数の反応領域のある反応炉を用いることで実現できる。すなわち、第一の反応領域は、 $650\sim 900^{\circ}\text{C}$ の反応温度において少なくとも一種類のIII族金属と塩化水素もしくはハライドV族化合物との反応により上記III族元素のハライド化合物を生成し、これを $500\sim 800^{\circ}\text{C}$ に保った半導体基板へ、 $\text{N}_2$ ,  $\text{He}$ 等の不活性気体、もしくは、 $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$ 等のV族の水素化合物を含む不活性気体によって輸送し、前記基板へハライド化合物を吸着させる領域である。 $\text{GaCl}$ ,  $\text{InCl}$ などの複数種のハライド化合物の場合、各金属

七  
番

七  
番

は独立した石英管内に保持し、それぞれの雰囲気  
が混合しないことが必要である。こうして生成さ  
れた複数種のハライド化合物は半導体基板表面の  
V族元素上に、気相と表面の吸着関係に成立する  
割合に従って吸着される。したがって、各ハライ  
ド化合物のモル流量比を制御することのできる装  
置により、エピタキシャル層のIII族元素の組成を  
所望の割合にすることができる。また、前記第一  
の反応領域の複数個を反応管に設置した装置によ  
り、異なるIII族元素の組成を有するエピタキシ  
ャル層をその界面を劣化させることなく積層でき  
る。

また、前記第二の反応領域は、 $\text{PH}_3$ 、 $\text{AsH}_3$ 系の  
V族の水素化物を含む還元性気体を、前記第一の  
反応領域において表面にハライド化合物を吸着し  
た半導体基板へ輸送することにより、まず、 $\text{H}_2$ で  
ハライド化合物よりIII族元素を生成し、次に、気  
相中のV族元素を前記III族元素に結合させて、単  
原子層をエピタキシャル成長させる領域である。  
この反応領域では、複数のV族元素を基板表面に

供給した場合、気相と表面との吸着関係に成立す  
る割合に従って吸着させる。したがって、各V族  
の水素化物のモル流量比を制御することのできる  
装置によりエピタキシャル層のV族元素の混合比  
を所望の割合にすることができる。また、前記第  
二の反応領域の複数個を反応管に設置した装置に  
より、異なるV族元素の組成を有するエピタキシ  
ャル層をその界面を劣化させることなく積層でき  
る。前記2つの反応領域の共通の開口部を經由し  
て、気密を保ちながら前記第1及び第2の反応領域  
に交互に基板を挿入する機能を有する装置によ  
り、単原子層ごとの結晶成長がなされる。

以上、前記第1と第2の反応領域の複数個からな  
り、基板移動用の共通の開口部分を有する反応管  
と、基板を気密を保って移動できる手段と、前記  
反応管を適切な温度に保つ2ゾーン炉と、前記反応  
管への材料ガス及び雰囲気ガスの流量調整器とか  
らなる成長装置を用いることにより、異なる組成  
の原子層を、半導体基板上に積層できる。

(実施例)



以下本発明の実施例について図面を参照して詳  
細に説明する。第1図は本発明の第1の実施例を説  
明する図で、InPの常圧エピタキシャル成長装置の  
概略を示す。本成長装置は $\text{PH}_3$ を導入するバイパス  
管18と $\text{PH}_3$ 及び $\text{HCl}$ を含む $\text{N}_2$ ガスを流し $\text{N}_2$ 中で  
 $\text{InCl}$ 及び $\text{P}_4$ 、 $\text{P}_2$ 分子を供給する第1室12と、 $\text{PH}_3$ を含  
む $\text{H}_2$ ガスを流し $\text{H}_2$ 中で $\text{P}_4$ 、 $\text{P}_2$ 分子を供給する第2室  
13と、ガスを混合させるバフフル20とからなる反  
応管11、ペロー19を介して前記2室に交互に挿入さ  
せるInP基板14を固定した基板ホルダ15、これらを  
加熱する2ゾーン炉16、排気ガスの取出口である排  
気口21からなる。具体的な結晶成長手順として  
は、まず、 $\text{PH}_3$ (5cc/min)及び $\text{H}_2$ (2l/min)を第2室  
13に流しInP基板14を保持して、2ゾーン炉により  
In金属17の部分(以下ソース領域と称す)の温度及び  
基板温度を、それぞれ850°C及び600°Cに加熱し  
た。次に、第1室にて、 $\text{N}_2$ (2l/min)、 $\text{PH}_3$ (5cc/min)及  
び $\text{HCl}$ (5cc/min)を導入し5分間雰囲気安定した。  
この後、第1室、第2室の順で交互に、それぞれ3秒  
間、InP基板14を雰囲気中にさらすことにより、単原



子層ごとのエピタキシャル成長を行った。所望の  
層厚に相当した操作の後、InP基板14を第2室に保  
持して $\text{PH}_3$ により表面を保護して冷却した。成長速  
度は、100面InP上の場合約4nm/分と、1室で成長雰  
囲気を切替える方法に比べ、大幅に増大した。こ  
の場合、原子層が制御可能のため、量子井戸構造  
等に用いる10nm程度の超薄膜も精度よく実現でき  
た。また、この方法によれば、従来、ガス流等の  
複雑さから均一な層及び急峻な界面の実現が困難  
であった大面積への結晶成長が比較的容易に実現  
でき、量産性にもすぐれていることが判明した。

また、第2図は本発明の第2の実施例を説明する  
図で、InPのエピタキシャル成長装置の概略を示  
す。本成長装置では $\text{N}_2$ により気化された $\text{PCl}_3$ を含  
むキャリアガス $\text{N}_2$ を流し、第1室12に $\text{InCl}$ 及び $\text{P}_4$ 、  
 $\text{P}_2$ 分子を供給した。その他の構成は前記第1の実施  
例と同様である。成長条件として $\text{N}_2$ 及び $\text{PCl}_3$ の流  
量はそれぞれ2l/min及び2cc/minとし、 $\text{PH}_3$ 、 $\text{H}_2$ ソー  
ス領域及び基板温度は前記第1の実施例と同じにし  
た。



上記2つの実施例において、ソース領域及び基板の温度をそれぞれ750°C及び500°Cに保って、より低温での結晶成長を行なった。この場合、前記第1の実施例においては第1室のPH<sub>3</sub>は不要であり、したがって、バイパス管18を省略できた。

本発明が、上記実施例における材料系に限定されず、GaAs系、InAs系及びGaP系等についても成り立つことは明らかである。また、上記実施例においてはN<sub>2</sub>を用いたが、He等の不活性ガスを用いても同様の効果を得た。

第3図は本発明の第3の実施例を示す図で、本実施例の成長装置は、HCl、PH<sub>3</sub>及びN<sub>2</sub>を導入しInClを含むN<sub>2</sub>を流す機能を有する第1の反応領域である第1室12と、バルブ24及びバルブ25によりPH<sub>3</sub>及びAsH<sub>3</sub>をH<sub>2</sub>とともに導入しV族元素を供給する機能を有する第2の反応領域である第2室13と、HCl、AsH<sub>3</sub>、及びN<sub>2</sub>を導入しGaCl及びInClを含むN<sub>2</sub>を流す機能を有する第1の反応領域である第3室22とからなる反応管11、ベロー19を介してInP基板14を前記3室に交互に挿入する機能を有す

(11)

る第3室22とに、それぞれInP基板14を3秒間保持し交互に20回往復させた。これによりGaInAsの10nm層がエピタキシャル成長した。上記と同様にInP及びGaInAsの成長を続けて10回繰返した後、基板14を第2室に保ちPH<sub>3</sub>で保護しつつ冷却した。以上の工程の結果、それぞれ、10nmのInPとGaInAsを交互に10nmのInPとGaInAsを交互に10層ずつ有する多重量子井戸構造が製作できた。また、上記実施例において、バルブ24及びバルブ25を同時に開き、第2室13にPH<sub>3</sub>(3.7cc/min)及びAsH<sub>3</sub>(1.3cc/min)を流し、第3室22のGa及びIn金属へのHClを、それぞれ、0.2cc/min及び4.8cc/minとして上記2室を用いてエピタキシャル成長させたところInP層へ格子整合したGaInAsP層(λ<sub>g</sub>=1.55μm)が均一性よく成長した。

上記実施例において、第1室12のHClのかわりに、N<sub>2</sub>によって気化されたPCl<sub>3</sub>ガスを用い、第3室のHClのかわりにN<sub>2</sub>によって気化されたAsCl<sub>3</sub>ガスを用い、上記2室のAsH<sub>3</sub>及びPH<sub>3</sub>を用い少なくとも同様の効果があった。

(18)

る基板ホルダ15、及びこれらを加熱する2ゾーン炉16からなる。この成長装置を用いて、InGaAs及びInPからなる多重量子井戸構造を製作した。その具体的手順を以下に記述する。まず、第2室13に(100)面InP基板14を移しバルブ24を開けてPH<sub>3</sub>(5cc/min)とH<sub>2</sub>(2l/min)を導入し、2ゾーン炉16により反応管をソース温度及び基板温度がそれぞれ850°C及び600°Cになるよう加熱した。次に、第1室にてN<sub>2</sub>(2l/min)、PH<sub>3</sub>(5cc/min)及びHCl(5cc/min)を、また、第3室にてN<sub>2</sub>(2l/min)、AsH<sub>3</sub>(5cc/min)、Ga金属23へのHCl(0.5cc/min)及びIn金属17-2へのHCl(4.5cc/min)を流し5分以上各室の雰囲気安定化させた。次に、InP基板14を第1室12と第2室13とに、3秒間ずつ交互に20回往復させた。これによりInPの10nm層がエピタキシャル成長した。次に、バルブ24を閉じバルブ25を開けAsH<sub>3</sub>(5cc/min)を第2室に流した。第2室はガスの滞る容積が少なくなるとにされており、PH<sub>3</sub>からAsH<sub>3</sub>への雰囲気切換えに要する時間は1秒以下である。このAsH<sub>3</sub>を含むH<sub>2</sub>を流した第2室13と、InCl及びGaClを供給す

(12)

本発明の第4の実施例について第4図を用いて説明する。本実施例の成長装置は基板よりV族元素が熱解離しない温度での結晶成長に用いたものであり、HCl及びN<sub>2</sub>を導入し、InClを含むN<sub>2</sub>を流す第1室12とGaClを含むN<sub>2</sub>を流す第3室22と、H<sub>2</sub>雰囲気中PH<sub>3</sub>を導入してP元素を供給する第2室13と、同じくAsH<sub>3</sub>を導入する第4室26とからなる反応管11、ベロー19を介して前記4室に交互に挿入させるInP基板14を固定した基板ホルダ15、及び、これらを加熱する2ゾーン炉16からなる。本成長装置により急峻なヘテロ界面を有する、InP、InAs、GaP及びGaAsの二次元化合物半導体の単原子層もしくは多原子層を積層した、光・電子デバイスに有用なエピタキシャル層を得られた。本装置では、上記4種の二次元化合物半導体のエピタキシャル成長は、それぞれ、第1室12及び第2室13、第1室及び第4室、第3室及び第2室、及び、第3室及び第4室に、交互に基板14を導入することにより得られた。

(発明の効果)

以上詳細に述べてきたように、本発明によればⅢ-V族化合物半導体を、成長速度を増大させ、かつ、厳密に単原子層ごとに成長層を制御して常圧下でエピタキシャル成長させる方法を得ることができ、単原子層ごとに成長層を制御され、かつ、急峻なヘテロ界面を有する多種類の二元化合物ないしは四元化合物よりなる積層構造を実現できた。又、このような成長方法は構造の簡単な成長装置で実現できる。

#### 図面の簡単な説明

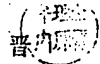
第1図は本発明の第1の実施例を説明する図、第2図は第2の実施例を説明する図、第3図は第3の実施例を説明する図、第4図は第4の実施例を説明する図である。

図において、

- 11…反応管、12…第1室、13…第2室  
14…InP基板、15…基板ホルダ、  
16…2ゾーン炉、17…In金属及び石英皿、  
18…バイパス管、19…ベロー、20…バツフル、  
21…排気口、22…第3室、23…Ga金属、

24…バルブ、25…バルブ、26…第4室、  
をそれぞれ示す。

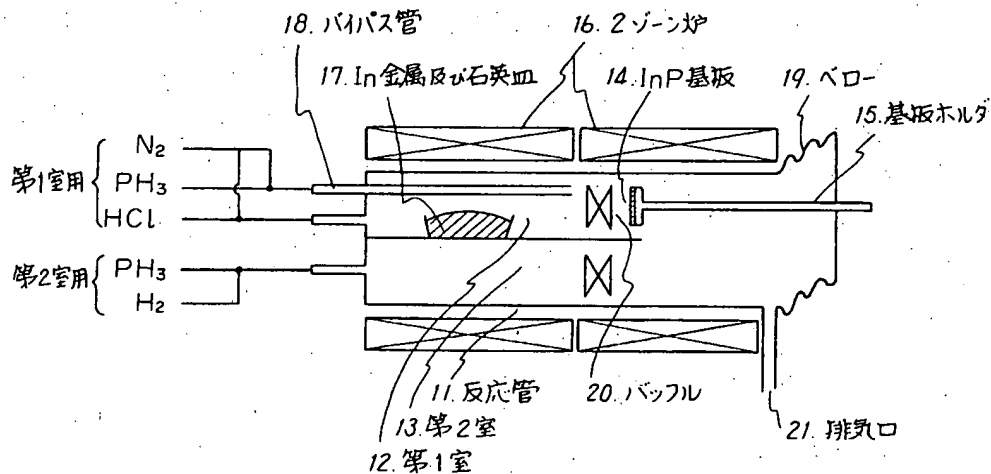
代理人 弁理士 内原 晋



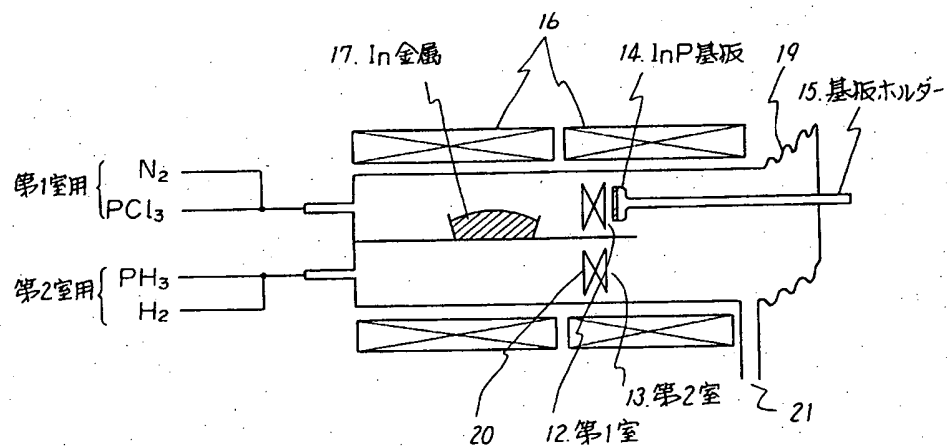
型  
原(15)

(16)

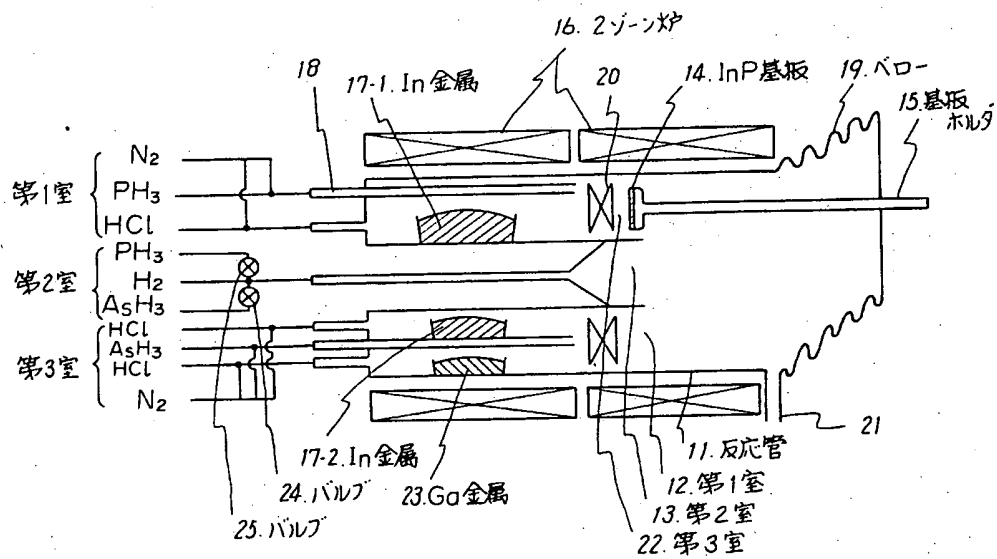
### 第 1 図



第 2 図



第 3 図





第 4 図

